

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

FR 2509638

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003445031 WPI Acc No: 1982-02299J/198248

Mould for casting silicon ingots for solar cells - controlling heat flow for polycrystalline structure

Patent Assignee: HELIOSIL SPA (HELI-N)

Number of Countries: 004 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 893894	A	19821116				198248 B
DE 3226440	A	19830203				198306
FR 2509638	A	19830121				198310
IT 1137729	B	19860910				198811

Priority Applications (No Type Date): IT 8123007 A 19810720

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
BE 893894	A		13		

Abstract (Basic): BE 893894 A

Mould consists primarily of a container in a flexible material, deformable under load, and capable of accepting liquid silicon, e.g. ceramic or graphite fibres, or aluminous ceramic panels. It stands in a bed of silicon sand, the sides coated with thermal insulation of low heat capacity e.g. ceramic fibre flakes.

An insulating lid of fibre ceramic plates, covers the mould, and the whole is surrounded by a metal casing. The thicknesses of the insulating coating and the sand bed are calculated in relation to the volume of thermal characteristics of silicon to ensure unidirectional heat flow from the base of the mould. Used to cast poly-crystalline silicon ingots of large dimensions suitable for use in making solar cells. The mould does not have to be preheated. It can withstand thermal expansion without splitting or damaging the structure of the silicon. It can be reused, and is less costly than proposed alternatives.

1

Title Terms: MOULD; CAST; SILICON; INGOT; SOLAR; CELL; CONTROL; HEAT; FLOW; POLYCRYSTALLINE; STRUCTURE

Derwent Class: L03; P53; U11; U12; X15

International Patent Class (Additional): B22C-000/00; B22D-011/00;

B22D-027/04; C04B-035/68; C04B-043/02; C30B-029/60; H01L-000/00

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): L02-H; L03-D01A

Manual Codes (EPI/S-X): U11-B; U12-A02A; X15-A02

?

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 509 638

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 12588

(54) Moule et procédé pour le moulage de lingots de silicium destinés à être utilisés comme matériau pour la réalisation de cellules solaires.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). B 22 D 27/04; C 30 B 29/60.

(22) Date de dépôt..... 19 juillet 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : IT, 20 juillet 1981, n° 23007 A/81.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 3 du 21-1-1983.

(71) Déposant : Société dite : HELIOSIL SPA. — IT.

(72) Invention de : Sergio Pizzini, Massimo Gasparini et Massimo Rustioni.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Netter,
40, rue Vignon, 75009 Paris.

Moule et procédé pour le moulage de lingots de silicium destinés à être utilisés comme matériau pour la réalisation de cellules solaires.

La présente invention concerne un moule et un procédé de moulage de lingots de silicium aptes à être utilisés comme matériau pour la réalisation de cellules solaires, et notamment de lingots polycristallins de grosses dimensions.

5
Ainsi qu'il est connu, l'adoption de procédés de moulage particuliers permet d'obtenir des lingots polycristallins ayant une structure cellulaire formée par des cristaux allongés ou dendrites, étant donné que le développement de
10 ces cristaux dépend essentiellement de la direction du flux thermique dans les moules de fusion. Il est également connu que le silicium polycristallin est indiqué pour la fabrication de cellules solaires, à condition que les dimensions des cristaux soient suffisamment grandes. Ceci d'autant
15 plus qu'il n'apparaît nullement nécessaire d'obtenir une structure rigoureusement orientée, la démonstration ayant été faite que l'efficacité de la conversion dépend uniquement des dimensions de cristaux et de la concentration des impuretés.

20
Malgré tout ceci, et le fait que le silicium polycristallin se révèle beaucoup plus économique que le silicium monocristallin normalement utilisé pour les cellules solaires,

le silicium polycristallin est encore peu utilisé dans les cellules solaires car sa préparation sous forme de lingots avec des cristaux de dimensions suffisantes pour pouvoir être employé comme matériau pour la réalisation de cellules solaires comporte des problèmes particuliers qui dépendent des propriétés physiques du silicium, ainsi que des prix de revient trop élevés.

Ces problèmes dépendent en particulier de l'évolution du coefficient de dilatation du silicium suivant la température et de la température élevée de recristallisation du silicium. La dilatation du silicium provoque en effet des tensions au niveau de l'interface silicium/moule lorsque le silicium fondu est en mesure de mouiller les parois du moule, tandis que la température élevée de recristallisation rend nécessaire un traitement thermique prolongé à des températures voisines de celle de fusion pour pouvoir assurer la croissance de cristaux de dimensions suffisamment importantes.

Dans cette situation, on a constaté que les caractéristiques structurelles du récipient ou moule dans lequel s'effectue la solidification du silicium influencent le processus de refroidissement dans une mesure telle qu'elles déterminent les propriétés morphologiques du lingot de silicium obtenu. Les études pour l'obtention du silicium polycristallin avec des cristaux de dimensions suffisantes ont été par conséquent axées sur la mise au point de moules appropriés et des procédés de moulage qui en découlent.

Parmi tant d'autres, on peut par exemple citer les études effectuées par la Wacker Chemitronic (Brevet allemand N° 2 508 803) basées sur l'utilisation d'un moule en graphite que l'on préchauffe à des températures supérieures à 800° C et inférieures à la température de fusion du silicium. Dans ce moule, on verse le silicium fondu qu'on laisse se solidifier lentement en faisant en sorte que la chaleur soit soustraite de préférence par le fond du moule, de manière à fa-

voriser une croissance en colonne des cristaux.

Grâce à ces solutions techniques, il est en effet possible d'obtenir des cristaux de dimensions suffisantes et avec
5 une structure en colonne, mais malgré tout de nombreux inconvénients subsistent : par exemple, le préchauffage du moule reste indispensable pour empêcher la rupture du lingot en cours de refroidissement, tandis que la température maximum de préchauffage doit être étudiée en fonction des caractéristiques de mouillage du graphite utilisé. D'autre part,
10 les dimensions des grains du lingot polycristallin obtenu sont encore relativement petites et par conséquent l'efficacité de conversion des cellules solaires réalisées à partir de ce matériau est loin d'être optimale. Par ailleurs,
15 on ne doit pas oublier que seuls certains types de graphite sont en mesure de supporter le processus de solidification unidirectionnelle sans se briser ou briser le lingot de silicium, et que le creuset en graphite n'est pas récupérable, ce qui ne manque pas d'aggraver les prix de revient.

20 Le but principal de la présente invention est par conséquent celui de mettre au point un moule et un procédé pour le moulage de gros lingots de silicium pour la réalisation de cellules solaires basé sur l'utilisation d'un moule capable
25 d'éviter les tensions au niveau de l'interface silicium/moule et permettant de verser directement le silicium fondu dans le moule froid.

Un autre but important de la présente invention est celui
30 de réaliser un moule d'une structure très simple et d'un faible prix de revient, mais permettant d'obtenir des cristaux de dimensions satisfaisantes.

Un autre but encore est celui de réaliser un moule dans une
35 matière autre que le graphite et en mesure d'être utilisé plusieurs fois.

Ces buts, ainsi que d'autres qui apparaîtront plus clairement par la suite, sont atteints par le moule selon l'invention pour le moulage de lingots de silicium aptes à être utilisés comme matériau pour la réalisation de cellules solaires, caractérisé par le fait qu'il comprend : une
5 enveloppe extérieure de support, un récipient à l'intérieur de cette même enveloppe, réalisé dans une matière essentiellement souple, déformable sous contrainte et apte à recueillir directement le silicium liquide, un revêtement
10 entre les parois latérales dudit récipient et les parois latérales de ladite enveloppe, réalisé dans un matériau thermo-isolant et de faible capacité thermique, un fond de sable siliceux ou matériau similaire interposé entre le fond dudit récipient et le fond de ladite enveloppe, et un
15 couvercle en matière thermo-isolante.

Avec un moule de ce type, on réalise un récipient, ou moule proprement dit, sous forme de creuset souple que l'on introduit dans une masse isolante qui réunit des caractéristiques
20 de faible masse thermique et de haut pouvoir calorifique de manière que la chaleur de la première douche de silicium qui se solidifie soit en mesure d'amener les parois du récipient à une température proche de la température de fusion du silicium. Cette solution permet au silicium de se solidifier dans les conditions les plus appropriées pour assurer
25 la formation de grains de grosses dimensions et l'absence de contraintes dans la masse du lingot, et cela en raison également de l'absence d'entraves susceptibles d'empêcher la dilatation du lingot au cours du processus de refroidissement, qui s'effectue dans des temps allant de 24 à
30 42 heures, et de préférence entre 30 et 35 heures. Ainsi, grâce à cet agencement, on réalise un dispositif qui est en mesure d'assurer la préservation du lingot de silicium sans pour autant rendre nécessaire un préchauffage du moule.

35

D'autres caractéristiques et avantages ressortiront plus clairement de la description qui va suivre d'une forme

d'exécution préférée mais non exclusive de l'invention, donnée ici à titre indicatif nullement limitatif en regard de dessin annexé, sur lequel l'unique figure est une vue en coupe verticale d'un moule structuré selon l'invention.

5

Conformément à cette même figure, le moule selon l'invention est désigné dans son ensemble avec le numéro de référence 1. Ce moule comporte extérieurement une enveloppe de support 2, de préférence métallique et réalisée de préférence en acier, recevant à son intérieur un récipient ou conteneur 3 de dimensions sensiblement inférieures.

10

Ledit récipient 6 matérialise le moule proprement dit et présente, dans le cas représenté, une section carrée. Selon l'invention, le récipient 3 est réalisé en une matière sensiblement souple et déformable sous effort, et en mesure d'accueillir directement le silicium liquide. Il pourra en particulier être réalisé en utilisant un tissu de fibres céramiques, siliceuses ou silico-alumineuses, ou en utilisant des fibres de graphite, de préférence céramiques, ou même être réalisé en faisant appel à des panneaux en matière céramique silico-alumineuse.

20

D'autre part, il n'est nullement nécessaire de réaliser un moule dépourvu de jonctions sur les bords, car une mince couche de silicium se solifie immédiatement en empêchant toute sortie éventuelle à travers ces mêmes jonctions.

25

Ensuite, entre le récipient 3 et les parois latérales de l'enveloppe 2, il a été prévu un revêtement 4 de matière isolante thermiquement et de faible capacité thermique. A titre d'exemple, le revêtement 4 pourra être réalisé avec des flocons de fibres céramiques ou similaires.

30

Enfin, entre le récipient 3 et le fond de l'enveloppe 2, il a été prévu une couche de fond 5 de sable siliceux d'épaisseur appropriée.

35

L'épaisseur du revêtement 4 et celle de la couche de fond 5 sont calculées cas par cas, en faisant appel aux algorithmes relatifs à la diffusion de la chaleur, de manière à assurer l'unidirectionnalité du flux de chaleur du fond du réci-
5 pient 3.

Il est également prévu un couvercle 6 constitué par une série de plaques de fibres céramiques qui font également office de plaques anti-radiations.

10

Le fonctionnement du moule selon l'invention, décrit précédemment au niveau structural, est évident. En effet, le récipient 3 se révèle extrêmement souple et déformable grâce au matériau dans lequel il est réalisé et par le fait
15 qu'il est contenu dans un revêtement 4 constitué de préférence par de simples flocons agglomérés. Cette souplesse du récipient 3 empêche toute création de tensions au niveau de l'interface silicium/moule pendant la phase de refroidissement et de solidification du silicium. Le matériau
20 thermo-isolant et de faible capacité thermique qui sert de revêtement 4 empêche d'autre part le refroidissement rapide du silicium au niveau des parois latérales du récipient, tandis que la couche de fond 5 de sable siliceux ou similaire, convenablement dimensionnée, assure le déplacement unidirec-
25 tionnel du flux de chaleur.

Grâce à ce système, on a pu obtenir, sans chauffage préalable du moule 1, des lingots de dimensions comprises entre 30 x 30 x 12 cm et 16 x 16 x 8 cm, avec une structure orientée
30 et avec des cristaux de grandes dimensions.

Quelques exemples vont être donnés ci-après afin de mieux illustrer les modalités opératoires et le procédé selon la présente invention.

35

Exemple N° 1 - Le silicium de qualité solaire ou électronique "off grade", convenablement dopé pour atteindre la conducti-

bilité thermique désirée, est fondu dans un récipient approprié à l'aide d'un four à induction à moyenne fréquence (3000-1000 Hz) sous gaz inerte, ou sous vide modéré (> 10 Torr) d'argon et/ou d'hydrogène, et ensuite transvasé, 5 grâce à un système approprié de rotation du creuset, dans un moule constitué par un récipient en fibre céramique de 16,5 x 16,5 x 16,5 cm de dimension, logé dans un conteneur convenablement isolé sur les côtés avec des flocons de fibres d'alumine, le fond du moule étant constitué par une couche 10 de sable de quartz de 5 cm d'épaisseur.

Après avoir rempli le moule aux deux-tiers, on ferme rapidement l'ouverture supérieure et on laisse l'ensemble se refroidir rapidement jusqu'à ce qu'il atteigne la température 15 ambiante.

Au terme de la phase de refroidissement, le lingot peut être enlevé du moule, après quoi son découpage en tranche fait apparaître une structure macro-cristalline typique constituée 20 par des grains d'une dimension moyenne supérieure à 10 mm.

Exemple N° 2 - Le silicium de qualité solaire ou électronique "off grade", opportunément dopé pour atteindre la conductibilité thermique désirée, est fondu dans un récipient approprié 25 à l'aide d'un four à induction à moyenne fréquence (3000-1000 Hz) sous vide modéré d'argon et/ou d'hydrogène, ou sous gaz inerte à pression atmosphérique, et ensuite transvasé, grâce à un système approprié de rotation du creuset, dans un moule constitué par un récipient en fibres céramiques 30 de 16,5 x 16,5 x 16,5 cm de dimensions logé dans un conteneur en acier convenablement isolé sur les côtés avec du feutre de graphite.

Le fond du moule est constitué par une couche de sable de 35 quartz de 5 cm d'épaisseur.

Après avoir rempli le moule à moitié, on ferme rapidement

l'ouverture supérieure et on laisse l'ensemble se refroidir rapidement jusqu'à ce qu'il atteigne la température ambiante, après quoi, son découpage en tranches fera apparaître une structure macro-cristalline similaire à celle de l'exem-
5 ple N° 1.

Comme on peut le constater, l'invention atteint pleinement les buts envisagés.

- 10 On doit souligner en particulier que le procédé de moulage réalisé en utilisant le nouveau moule selon l'invention ne prévoit aucune phase de préchauffage avant de verser le silicium liquide. Il apparaît d'autre part clairement que le conteneur ou moule de fusion souple et le système d'isola-
15 tion à faible capacité thermique permettent d'obtenir des lingots de silicium polycristallin à structure colonnaire et avec des grains de grandes dimensions tout à fait satisfaisants.
- 20 Naturellement, l'invention ainsi conçue est susceptible de nombreuses modifications ou variantes, rentrant toutes dans le cadre du même concept novateur. D'autre part, tous les éléments de détail pourront être remplacés par d'autres éléments techniquement équivalents.
- 25 Dans la pratique, les formes, les matériaux utilisés et les dimensions pourront être quelconques suivant les nécessités, à condition toutefois de respecter les conditions précédemment spécifiées.

Revendications.

1. Moule pour la fusion de lingots en silicium destinés à être utilisés comme matériau pour la réalisation de cellules solaires, caractérisé par le fait qu'il comprend une enveloppe extérieure de support (2), un récipient (3) à l'intérieur de ladite enveloppe, réalisé dans une matière essentiellement souple et déformable sous effort et apte à accueillir directement le silicium liquide, un revêtement (4) entre ledit récipient et les parois latérales de ladite enveloppe, réalisé dans une matière thermo-isolante et de faible capacité thermique, une couche de fond (5) de sable siliceux ou similaire, interposé entre ledit récipient et le fond de ladite enveloppe, et un couvercle réalisé dans une matière thermo-isolante.
2. Moule selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit revêtement (4) et ladite couche de fond (5) présentent des épaisseurs calculées en fonction du volume et des caractéristiques thermiques du silicium que l'on prévoit d'introduire dans ledit récipient (3), de manière à assurer l'unidirectionnalité du flux de chaleur depuis le fond du moule.
3. Moule selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite enveloppe (2) est métallique.
4. Moule selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit revêtement (4) est constitué par des flocons de fibres céramiques ou matière similaire.
5. Moule selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit récipient (3) est réalisé avec des fibres céramiques choisies parmi les fibres siliceuses et les fibres silico-alumineuses.
6. Moule selon la revendication 1, caractérisé par le fait

que ledit récipient (3) est réalisé avec des fibres de graphite.

7. Moule selon la revendication 1, caractérisé par le fait
5 que ledit récipient (3) est réalisé avec des panneaux en matière céramique silico-alumineuse.

8. Moule selon la revendication 1, caractérisé par le fait
que ledit couvercle (6) est constitué par une série de pla-
10 ques de fibres céramiques.

9. Procédé de moulage de lingots de silicium aptes à être
utilisés comme matériau pour la réalisation de cellules
solaire, caractérisé par le fait qu'il comprend les phases
15 suivantes : fusion du silicium choisi parmi le silicium de qualité solaire et le silicium de qualité électronique,
transfert du silicium fondu dans un moule froid (1) réalisé
selon les revendications précédentes, fermeture de ce même
moule et refroidissement naturel du silicium jusqu'à la
20 température ambiante.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le
fait que ladite fusion est réalisée sous vide modéré d'argon
et/ou d'hydrogène.

25 11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait
que ladite fusion est réalisée sous gaz inerte à la pression
atmosphérique.

